



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Mechanistic Study on Lithium-Oxygen Battery-Degradation Mechanism in TEGDME Solution by Mass Spectrometry [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	GAO, Yanan
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15567号
Issue Date	2023-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/90566
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	GAO_Yanan_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 ガオ ヤナン

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	向井 紳
	副査	教授	松井 雅樹
	副査	客員教授	野口 秀典

学位論文題名

Mechanistic Study on Lithium–Oxygen Battery-Degradation Mechanism in TEGDME Solution by Mass Spectrometry
(質量分析による TEGDME 溶液中のリチウム酸素電池の劣化メカニズムに関する機構的研究)

近年、リチウム空気二次電池 (LAB) は、理論エネルギー密度が大きいことから、最も有望なエネルギー貯蔵デバイスの 1 つと考えられている。しかし、空気には酸素以外の成分 (N_2 、 H_2O 、 CO_2 など) が多く含まれており、電池の反応を阻害するため、空気の使用に伴う問題がある。そのため、基礎研究の多くは LAB ではなく、純酸素を活性物質とするリチウム・酸素電池 (LOB) を対象としている。LOB の反応 ($2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2$) では、充電反応・放電反応それぞれで副反応が進行するため、実用蓄電池に求められる 99.9% の可逆容量を達成するのが極めて難しい。従って副反応の起源を特定し、課題の本質を明らかにすることが不可欠である。

本論文では、ドライブース (露点-90 °C以下) において、Li 金属箔とセパレーターを積層し、その上に LiTFSI TEGDME 溶液を置き、ガス流入・排出口を備えたカスタムセルを組み立て、電気化学コントローラー、MS システムに接続し実験を行った。TEGDME ベースの LOB の分解メカニズムは、オンライン四重極型質量分析計 (QMS) と低温ガス濃縮装置 (CTPC) -ガスクロマトグラフィー質量分析装置 (GC/MS) を用いて in-situ で、放電と充電中に小さなカラムに吸着して集めた分解生成物はサーマルセパレーションプローブ (TSP) -GC/MS を用いて ex-situ ポスト分析で調べた。

本論文は全 6 章で構成されている。第 1 章では、LOB の一般的な電極反応機構、リチウム負極、電解質、正極などの基礎知識、LOB の課題について総括している。さらに、LOB のメカニズム研究のためこれまで用いられてきた評価手法について概説し、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、電解質溶液の調整、セルの組み立てなど詳細な実験方法について述べている。

第 3 章では、充電中に発生する分解生成物をオンライン QMS と TSP-GCMS でリアルタイムモニタリングを行っている。充電中の分解生成物の生成エネルギーを定性的に理解するため、定電流充電に加え、電圧スイープ (LSV) と電圧ステップの測定を行った。LSV とステップ実験の両方により、比較的低い電圧 (2.8-4.6 V) の広い範囲で分解されるもの ($l-Li_2O_2$) と、4.6 V 前後の高い電圧で分解されるもの ($h-Li_2O_2$) と、2 種類の Li_2O_2 の存在を確認している。また、 H_2O の生成は O_2 生成がピークに達したときに始まり、 H_2O 中の約 50% の O 原子は放電ガスに由来し、残りの 50% の O 原子は溶媒の分解または電解液中の初期水量に由来することを明らかにした。さらに CO_2 の発生は $h-Li_2O_2$ の分解に伴って起こり、 CO_2 中の O 原子は約 70% が放電ガスに由来し、30% は溶媒の分解に由来していることを明らかにした。

第 4 章では、同位体実験と組み合わせたオンライン QMS を導入し、充電過程での生成物の発生を追跡・分析した。溶媒として $^{12}CD_3$ TEGDME、 $^{13}CH_3$ TEGDME、 $^{12}CH_3$ TEGDME を、放電ガスとして $^{18}O_2$ 、 $^{16}O_2$ を使用した。質量分析により、電池反応生成物として合計 17 種類の化合物を同定した。検出された生成物から、電池劣化生成物は、1,4-Dioxane、Methylal、Methoxyethene などの高過電位誘起分解反応 (電気化学反応) による生成物と、Methanol、Ethanol などの活性種誘起分解反応 (化学反応) の 2 種類に分けることができる。特に、ギ酸メチルのように 2 つの反応の両方によって生成される分解生成物があることが分かった。

第 5 章では、放電・充電時の LAB の反応生成物をリアルタイムで高精度に検出することを可能とするオンライン CTPC-GC/MS システムを新たに構築した。生成した分解生成物のガス流による損失を最小限に抑えるため、セル運転中のヘッドスペースガスを 15 秒の極短時間と 40 分の一定時間で

繰り返しサンプリングすることで、分解生成物の発生を経時的に追跡した。CTPC-GC/MSは、定電流放電、定電流充電または電圧掃引充電で動作させ、合計37本のピークが検出され、そのうち27本が特定の分子に帰属することが出来た。いくつかの分子は放電前からTEGDME中に不純物として存在し、放電中に数個の分子が生成されたが、ほとんどの分子は充電中に生成された。放電を伴わない電圧スキャンで得られた結果から、充電終了時に生成した分子の一部は放電なしでも生成しており、これらの分子は活性酸素を介さない直接電気化学的酸化により生成したことが分かった。

第6章では、本研究で得られた結果を総括している。

本研究では、放電/充電中のLOB中のTEGDMEの劣化を、質量分析システムにより分子の生成と分解をリアルタイムでモニターすることで調べた。ほとんどの分子は、充電中に反応性オキシゲンによるTEGDMEの分解と電気化学的酸化の結果として生成したものであった。以上本研究は、LOBの高い充電過圧の要因の一つとなる正極（カーボン）や電解液の劣化メカニズムの機構を明らかにしたものであり、今後のLABの実用化に向けた研究において重要な知見を与えた。関連論文は2報あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。